

2002-137966

Abstract of JP2002137966

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a niobic acid alkaline piezoelectric ceramic with high dielectric constant, good electromechanical coupling factor and small temperature coefficient of resonance frequency.

**SOLUTION:** The piezoelectric ceramic consists of  $\text{NaNbO}_3$  type crystal grain, and a part of Na occupying the A site is replaced with Mn, and a part of Nb occupying the B site is replaced with Ti, so at least Na, Nb, Mn and Ti as a metallic element are contained, and in the case, the composition formula with mole ratio of these metallic elements is expressed by  $(1-x)\text{NaNbO}_3 + x\text{MnTiO}_3$ , it is preferable that  $x$  is  $1.4 \leq x \leq 8$ .

(19) 日本国特許庁 ( J P )

## (12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開2002-137966

( P2002-137966A )

(43) 公開日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマト* (参考)
C 0 4 B 35/495		C 0 4 B 35/00	J 4 G 0 3 0
H 0 1 L 41/09		H 0 1 L 41/08	C
41/187		41/18	1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-332653 ( P2000-332653 )

(22) 出願日 平成12年10月31日 (2000.10.31)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町 6 番地

(72) 発明者 中井 泰広

鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中久保 仁

鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4G030 AA03 AA16 AA20 AA25 BA10  
CA01 GA09

(54) 【発明の名称】 圧電磁器および圧電素子

(57) 【要約】

【課題】 比誘電率が高く、良好な電気機械結合係数を有し、さらには共振周波数の温度係数が小さいニオブ酸アルカリ系の圧電磁器を提供する。

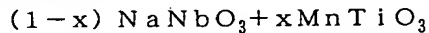
【解決手段】  $\text{NaNbO}_3$  型結晶粒子からなり、Aサイトを占めるNaの一部がMnで置換され、Bサイトを占めるNbの一部がTiで置換されているもので、金属元素として少なくともNa、Nb、MnおよびTiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を  $(1-x)\text{NaNbO}_3 + x\text{MnTiO}_3$  と表した時、 $x$  が  $1.4 \leq x \leq 8$  を満足することが望ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{NaNbO}_3$  型結晶粒子からなり、Aサイトを占めるNaの一部がMnで置換され、Bサイトを占めるNbの一部がTiで置換されていることを特徴とする圧電磁器。

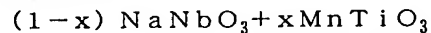
【請求項2】 Aサイトを占めるNaがMnで、Bサイトを占めるNbがTiで、それぞれ1.4原子%以上置換されていることを特徴とする請求項1記載の圧電磁器。

【請求項3】 金属元素として少なくともNa、Nb、MnおよびTiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を



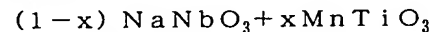
と表した時、 $x$ が $0.014 \leq x \leq 0.08$ の条件を満足することを特徴とする請求項1または2記載の圧電磁器。

【請求項4】 金属元素として少なくともNa、Nb、MnおよびTiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を



と表した時、 $x$ が $0.014 \leq x \leq 0.08$ の条件を満足する主成分と、 $\text{KNbO}_3$ で表される副成分とを含有するとともに、該副成分を全量中0.5～15モル%含有することを特徴とする請求項1または2記載の圧電磁器。

【請求項5】 金属元素として少なくともNa、Nb、MnおよびTiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を



と表した時、 $x$ が $0.014 \leq x \leq 0.08$ の条件を満足する主成分と、 $\text{LiNbO}_3$ で表される副成分とを含有するとともに、該副成分を全量中0.5～10モル%含有することを特徴とする請求項1または2記載の圧電磁器。

【請求項6】 請求項1乃至5のうちのいずれかに記載の圧電磁器の両面に電極を形成してなることを特徴とする圧電素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、圧電磁器および圧電素子に関し、特に、圧電共振子および発振子に好適に用いられる圧電磁器および圧電素子に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】 近年、鉛を含有せず、高い圧電性を示すセラミック材料として、ニオブ酸アルカリ系の圧電磁器が注目されている。

【0003】 このニオブ酸アルカリ系の酸化物の中にいて、ニオブ酸ナトリウム ( $\text{NaNbO}_3$ ) は、ペロブスカイト ( $\text{ABO}_3$ ) 型に分類される酸化物であるが、例えば、Japan Journal of Appl

ied Physics, p. 3221, vol. 31, 1992に記載されているように、それ自身では、 $-133^\circ\text{C}$ 付近よりも低い温度下でのみ強誘電性を示し、圧電共振子および発振子用材料の一般的な使用温度である $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲においては圧電性を示さず、圧電材料としての利用ができない。

【0004】 また、j. Phys: Condens. Matter, p6833, vol. 6, 1994. には、Naの一部をMnで置換したニオブ酸ナトリウム ( $\text{NaNbO}_3$ ) が開示されており、その組成では圧電特性を示さないことが開示されている。

【0005】 ところが、 $\text{NaNbO}_3$ に対し、 $\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_3$ や $\text{Sr}_{0.5}\text{NbO}_3$ などの副成分を含有させると、圧電性を示すようになることが、例えば、特開平9-165262号公報の中に記載されている。このような $\text{NaNbO}_3$ 系の圧電セラミックスは、比誘電率が低く、電気機械結合係数が高く、かつ、機械的品質係数が比較的高いという特徴を有している。

【0006】 また、例えば、特開昭57-29396号公報に開示されるように、 $\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_z\text{NbO}_3$ 系セラミックスは、比誘電率が低く、高い電気機械結合係数を有すると同時に、低い機械的品質係数を有する圧電磁器であり、圧電共振子や発振子用材料としての利用が考えられている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の $\text{NaNbO}_3$ を主成分とする圧電磁器は、電気機械結合係数が高く、比誘電率が100から200程度と低く、高い比誘電率と高い電気機械結合係数が同時に要求されるフィルタ用材料などの用途には不向きであるという問題があった。

【0008】 また、従来の $\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_z\text{NbO}_3$ 系セラミックスは、高い比誘電率と良好な電気機械結合係数が得られるものの、共振周波数の温度係数が大きいという問題があった。

【0009】 本発明は、比誘電率が高く、良好な電気機械結合係数を有する圧電磁器および圧電素子を提供することを目的とし、さらには、共振周波数の温度係数の絶対値が小さいニオブ酸アルカリ系の圧電磁器および圧電素子を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の圧電磁器は、 $\text{NaNbO}_3$ 型結晶粒子からなり、Aサイトを占めるNaの一部がMnで置換され、Bサイトを占めるNbの一部がTiで置換されていることを特徴とする。

【0011】 従来、 $\text{NaNbO}_3$ のAサイトを占めるNaの一部をMnで置換しても圧電性を示さないことが知られているが、本発明では、 $\text{NaNbO}_3$ 型結晶粒子からなり、Aサイトを占めるNaの一部がMnで置換され、Bサイトを占めるNbの一部がTiで置換されてい

るので、比誘電率が高く、良好な電気機械結合係数を有する等、優れた圧電特性を示すことができる。

【0012】Aサイトを占めるNaがMnで、Bサイトを占めるNbがTiで、それぞれ1.4原子%以上置換されていることが望ましい。NaのMnによる置換量、NbのTiにより置換量を1.4原子%以上とすることにより、室温における結晶相を変化させることができ、圧電特性を飛躍的に向上できる。

【0013】本発明の圧電磁器は、金属元素として少なくともNa、Nb、MnおよびTiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $(1-x)\text{NaNbO}_3 + x\text{MnTiO}_3$ と表した時、 $x$ が $0.014 \leq x \leq 0.08$ の条件を満足するものである。

【0014】このような圧電磁器では、比誘電率が800以上と高く、良好な電気機械結合係数を示し、キュリー温度が250℃以上と高い圧電磁器を得ることが可能となる。

【0015】また、本発明では、金属元素として少なくともNa、Nb、MnおよびTiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $(1-x)\text{NaNbO}_3 + x\text{MnTiO}_3$ と表した時、 $x$ が $0.014 \leq x \leq 0.08$ の条件を満足する主成分と、組成式が $\text{KNbO}_3$ で表される副成分を含有し、前記副成分を全量中0.5~15モル%含有することが望ましい。これにより、電気機械結合係数をより高くできるとともに、共振周波数の温度係数の絶対値を小さくすることが可能となる。

【0016】さらに、上記主成分と、 $\text{LiNbO}_3$ で表される副成分を含有し、前記副成分を全量中0.5~10モル%含有しても良い。これにより、キュリー温度を向上することが可能となり、半田付けリフローなどで高温に晒された場合においても、特性の安定性を高めることが可能となる。

【0017】また、本発明の圧電素子は、上記した圧電磁器の両面に電極を形成してなるものである。

【0018】圧電磁器は、上記したように、比誘電率が高く、良好な電気機械結合係数を示し、さらにキュリー温度が高く、共振周波数の温度係数を小さくできるという特徴を有するため、圧電共振子や発振子用材料としての優れた特性を発揮できる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の圧電磁器は、 $\text{NaNbO}_3$ 型結晶粒子からなり、Aサイトを占めるNaの一部がMnで置換され、Bサイトを占めるNbの一部がTiで置換されているものであり、Aサイトを占めるNaが、Mnで1.4原子%以上置換されていることが望ましい。

【0020】本発明の圧電磁器は、 $\text{NaNbO}_3$ 型結晶粒子からなるもので、添加量が増加した場合にはMnの一部が粒界に存在する場合もあるが、Mnは殆どNaN

$\text{bO}_3$ 内に固溶し、Naの一部と置換される。本発明の圧電磁器は粒界は殆ど存在しない。また、後述するKはAサイトを占めるNaの一部を置換している。Liは、殆どNaの一部と置換されているが、Tiの一部と置換される場合もある。

【0021】また、本発明の圧電磁器は、金属元素として少なくともNa、Nb、MnおよびTiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $(1-x)\text{NaNbO}_3 + x\text{MnTiO}_3$ と表した時、 $x$ が $0.014 \leq x \leq 0.08$ の条件を満足するものである。言い換えれば、 $\text{NaNbO}_3$ に対し、副成分として $\text{MnTiO}_3$ をモル比で全量中1.4~8モル%の範囲で含有することを特徴とする。

【0022】 $\text{MnTiO}_3$ の含有量 $x$ を $0.014 \sim 0.08$ としたのは、 $x$ が $0.014$ 未満では、比誘電率が低く、良好な電気機械的結合係数が得られないからである。一方、 $x$ が $0.08$ を越える場合には、キュリー温度が250℃以下まで低下するからである。

【0023】 $\text{MnTiO}_3$ の含有量 $x$ は、比誘電率および電気機械的結合係数を高くし、キュリー温度を高くするという点から、 $0.02 \sim 0.05$ であることが望ましい。

【0024】このような圧電磁器では、比誘電率が800以上と高く、良好な電気機械結合係数を示し、キュリー温度を300℃以上とすることができる。

【0025】また、本発明では、金属元素として少なくともNa、Nb、MnおよびTiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $(1-x)\text{NaNbO}_3 + x\text{MnTiO}_3$ と表した時、 $x$ が $0.014 \leq x \leq 0.08$ の条件を満足する主成分と、 $\text{KNbO}_3$ で表される副成分を含有するとともに、該副成分を全量中0.5~15モル%の範囲で含有することが望ましい。これにより、 $\text{KNbO}_3$ を含有することにより電気機械結合係数を高くできると同時に、共振周波数の温度係数の絶対値を小さくすることが可能となる。

【0026】 $\text{KNbO}_3$ の含有量を全量0.5~15モル%の範囲としたのは、含有量が0.5モル%未満では、電気機械結合係数と共振周波数の温度特性の向上効果が小さく、一方、含有量が15モル%を越えると、キュリー温度が低下する傾向にあるからである。

【0027】 $\text{KNbO}_3$ は、特に電気機械結合係数およびキュリー温度を高くし、共振周波数の温度係数の絶対値を小さくするという点から、全量2~10モル%含有することが望ましい。

【0028】また、本発明の圧電磁器では、上記主成分と、副成分として $\text{LiNbO}_3$ を含有し、 $\text{LiNbO}_3$ を全量中0.5~10モル%の範囲で含有することが望ましい。

【0029】これにより、上記構成で得られる圧電磁器のキュリー温度を向上することが可能となり、半田付け

リフローなどで高温に晒された場合においても、特性の安定性を高めることが可能となる。

【0030】 $\text{LiNbO}_3$ の含有量を全量中0.5～10モル%の範囲としたのは、含有量が0.5モル%未満では、キュリー温度向上効果が小さく、一方、含有量が10モル%を越えると、絶縁性が低下し、分極処理が困難となる傾向にあるからである。

【0031】 $\text{LiNbO}_3$ の含有量は、キュリー温度向上効果が大きく、絶縁性を大きくし、分極処理が容易という点から、全量中2～4モル%含有することが望ましい。

【0032】特に、上記主成分と、副成分として $\text{KNbO}_3$ と $\text{LiNbO}_3$ とを含有し、 $\text{KNbO}_3$ を全量0.5～15mol%、 $\text{LiNbO}_3$ を全量中0.5～10mol%の範囲で含有することが望ましい。

【0033】本発明の圧電磁器は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ の原料を用いて、予め所望の組成になるよう秤量し、これを $\text{ZrO}_2$ ボールを用いて湿式混合する。この混合粉体を900～1050℃の温度で仮焼成し、所望の組成の合成粉体を得る。

【0034】これを上記ボールを用いて湿式粉碎し、乾燥させ、この混合粉末に有機バインダーを加え、金型プレス、静水圧プレス等により所望の形状に成形した後、これを大気中、1080～1250℃の温度で2～3時間焼成して磁器を得ることができる。

【0035】仮焼粉体の粉碎後における粉末の平均粒径は、磁器の焼結性を向上させ、緻密な磁器を得るという観点から、0.3～0.8 $\mu\text{m}$ の範囲であることが望ましい。さらに、使用する各原料粉末は酸化物だけでなく、炭酸塩、酢酸塩または有機金属などの化合物のいずれであっても、焼成などの熱処理プロセスによって酸化物になるものであれば何ら差し支えない。

【0036】尚、本発明の圧電磁器では、 $\text{ZrO}_2$ ボールの成分が混入する場合がある。また、不純物としては、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Rb}$ 等が混入する場合がある。さらに、 $\text{NaNbO}_3$ の一部を、第1遷移金属、 $\text{Ta}$ 、希土類元素等で置換しても良い。特に $\text{Ta}$ で置換することにより、共振周波数の温度特性を向上することができる。

【0037】

【実施例】出発原料として、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ の原料粉末を混合した後、この混合粉体を1000℃で3時間仮焼し、金属元素のモル比による組成式 $(1-x)\text{NaNbO}_3+x\text{MnTiO}_3$ の $x$ が、表1、2に示す値となるような仮焼粉体、および $x$ が表2に示す値で $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ で表される副成分を表2に示す量となるような仮焼粉体を作製した。この混合仮焼粉体を $\text{ZrO}_2$ ボールを用いたボールミルで0.5 $\mu\text{m}$ となるまで粉碎した。

【0038】次いで、この仮焼粉体の粉碎物に有機バインダーを混合して造粒し、得られた粉末を150MPaの圧力で直径20mm、厚さ1.5mmの円板に成形した後、この成形体を大気中において950～1150℃で2時間焼成して円板状の磁器を得た。得られた磁器板の粉末X線回折パターンを測定した結果、本発明に係る試料は、いずれもニオブ酸アルカリ系に特有なペロプスカイト型の結晶構造を有しており、発光分光分析(EPLA)により結晶粒子の元素分析を行ったところ、 $\text{Na}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ti}$ が検出されており、これらが固溶していることを確認した。得られた磁器を0.5mmの厚みになるまで研磨して磁器板を得た。

【0039】そして、この磁器板の上下面に銀電極を形成して圧電磁器板を得た。そして、この圧電磁器板に対し、150～200℃のシリコンオイル中で3～4kV/mmの直流電界を30分間印加して分極処理を行った。

【0040】そして、これらの圧電素子の静電容量、共振・反共振周波数、共振抵抗をインピーダンスアナライザを用いて測定し、比誘電率、電気機械結合係数を求めた。静電容量の温度変化を測定し、キュリー温度を求めた。

【0041】また、共振周波数を $f_r$ として、-20～80℃の温度範囲で共振周波数を測定し、-20～80℃における $f_r$ の変化量( $\Delta f_r$ )、20℃での共振周波数を $f_r(20)$ を用いて、式： $f_r\text{TC}=\Delta f_r/\{f_r(20)\times 100\}\times 10^6$ (ppm/℃)から、共振周波数の温度係数 $f_r\text{TC}$ を求め、これらの結果を表2に記載した。

【0042】

【表1】

試料 No	主成分		比誘電率	電気機械 結合係数	キュリー 温 度
	NaNbO <sub>3</sub>	MnTiO <sub>3</sub>			
	モル%	モル%			
* 1	100	—	250	—	—
2	99	1.4	802	15	405
3	98	2	1105	20	387
4	97	3	1201	23	370
5	95	5	1273	21	305
6	93	7	1230	19	279
7	92	8	1225	16	252
8	90	10	1302	12	216

\* 印は本発明の範囲外の試料である。

【0043】

【表2】

試料 No	主成分			副成分		比誘電率	電気機械 結合係数	温度係数	キュリー 温度
	モル%	NaNbO <sub>3</sub>	MnTiO <sub>3</sub>	KNbO <sub>3</sub>	LiNbO <sub>3</sub>				
	モル%	モル%	モル%	モル%	モル%				
9	100	97.0	3.0	—	—	1162	23	480	370
10	99	97.0	3.0	1	—	1079	26	100	335
11	98	96.9	3.1	2	—	1064	30	50	335
12	96	96.9	3.1	4	—	1050	35	20	312
13	94	96.8	3.2	6	—	1062	33	-17	290
14	92	96.7	3.3	8	—	1016	32	-25	283
15	90	96.7	3.3	10	—	1005	31	-68	275
16	88	96.6	3.4	12	—	987	25	-97	251
17	85	96.5	3.5	15	—	824	17	-105	251
18	95	96.8	3.2	5	—	1055	34	-10	305
19	94.5	96.8	3.2	5	0.5	1048	34	10	308
20	94	96.8	3.2	5	1	1023	34	18	320
21	93	96.8	3.2	5	2	1015	35	25	335
22	91	96.7	3.3	5	4	1000	33	43	341
23	89	96.6	3.4	5	6	936	30	50	322
24	85	96.5	3.5	5	10	825	28	78	315

【0044】本発明の試料No. 2～7は、磁器の比誘電率が800以上と高く、また、電気機械結合係数は15%以上であり、キュリー温度が250℃以上であることがわかる。特に、試料No. 3～5は、電気機械結合係数が20%以上であると同時に、300℃以上のキュリー温度を示すことがわかる。一方、試料No. 1では比誘電率が小さいことが判る。

【0045】さらに、表2から、KNbO<sub>3</sub>を添加した本発明の試料No. 10～16では、電気機械結合係数が向上することがわかる。特に、本発明の試料No. 11～15は、電気機械結合係数が30%以上で、共振周波数の温度係数の絶対値が68ppm/℃以下と小さく温度特性に優れることがわかる。さらに、磁器の比誘電率が1000以上と高く、キュリー温度が275℃以上であることがわかる。

【0046】さらに、LiNbO<sub>3</sub>を添加した本発明の試料No. 19～23は、添加効果によってキュリー温

度が向上することがわかる。特に、本発明の試料No. 20～23は、キュリー温度が320℃以上と高く、電気機械結合係数が30%以上と優れると同時に、共振周波数の温度係数の絶対値も、50ppm/℃以下と小さく優れた圧電磁器であることがわかる。

【0047】

【発明の効果】本発明の圧電磁器では、NaNbO<sub>3</sub>型結晶粒子からなり、Aサイトを占めるNaの一部がMnで置換され、Bサイトを占めるNbの一部がTiで置換されているので、比誘電率が高く、良好な電気機械結合係数を示し、キュリー温度を高くできる。特に、金属元素のモル比による組成式を(1-x)NaNbO<sub>3</sub>+xMnTiO<sub>3</sub>と表した時、xが0.014≤x≤0.08の条件を満足すると、比誘電率が800以上と高く、良好な電気機械結合係数を示し、キュリー温度を250℃以上とすることができる。